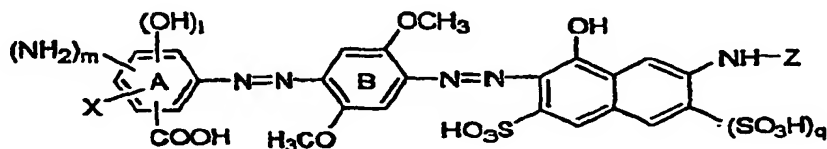




| | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 国際特許分類7 C09B 31/08, C09D 11/00, B41M 5/00, B41J 2/01</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO00/50515</p> <p>(43) 国際公開日 2000年8月31日(31.08.00)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01129</p> <p>(22) 国際出願日 2000年2月25日(25.02.00)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <p>特願平11/47791 1999年2月25日(25.02.99) JP</p> <p>特願平11/367092 1999年12月24日(24.12.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 清水 渡(SHIMIZU, Wataru)[JP/JP] 山田昌宏(YAMADA, Masahiro)[JP/JP] 〒227-0033 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 泉名謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo, (JP)</p> | | <p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> |

(54)Title: **DISAZO DYE, RECORDING FLUID CONTAINING THE SAME, INK-JET RECORDING FLUID, AND INK-JET RECORDING METHOD**

(54)発明の名称 ジスアゾ色素、これを用いた記録液、インクジェット用記録液及びインクジェット記録方法



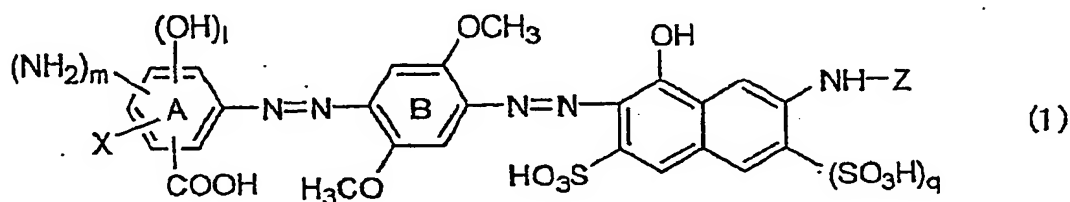
(1)

(57) Abstract

A dye which, when used especially in ink-jet recording, can give high-quality prints in black excellent in printed-image density, light resistance, and water resistance. The dye has a free acid form represented by general formula (1). (In the formula, X represents carboxyl, sulfo, or hydrogen; l and m each is 0 or 1, provided that l+m is 1; q is 0 or 1; and Z represents hydrogen or phenyl optionally substituted by carboxyl or sulfo, provided that when q is 0, Z represents phenyl optionally substituted by carboxyl or sulfo.)

date is no good since priority documents are already in English

特にインクジェット記録用として用いた場合、高品位で印字濃度、耐光性、耐水性が優れた黒色系記録を可能にする色素を提供する。上記色素は、遊離酸の形が下記一般式(1)を有する。



(式中、Xはカルボキシル基、スルホ基又は水素原子を表し、1及びmは、それぞれ0又は1を表し、且つ、 $1+m=1$ である。qは0又は1を表し、Zは水素原子、又はカルボキシル基もしくはスルホ基で置換されていても良いフェニル基を表す。但し、qが0の時、Zはカルボキシル基もしくはスルホ基で置換されていても良いフェニル基を表す。)

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|---------|----|-------------------|----|------------|
| AE | アラブ首長国連邦 | DM | ドミニカ | KZ | カザフスタン | RU | ロシア |
| AG | アンティグア・バーブーダ | DZ | アルジェリア | LC | セントルシア | SD | スーダン |
| AL | アルバニア | EE | エストニア | LI | リヒテンシュタイン | SE | スウェーデン |
| AM | アルメニア | ES | スペイン | LK | スリ・ランカ | SG | シンガポール |
| AT | オーストリア | FI | フィンランド | LR | リベリア | SI | スロヴェニア |
| AU | オーストラリア | FR | フランス | LS | レソト | SK | スロヴァキア |
| AZ | アゼルバイジャン | GA | ガボン | LT | リトアニア | SL | シエラ・レオネ |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB | 英国 | LU | ルクセンブルグ | SN | セネガル |
| BB | バルバドス | GD | グレナダ | LV | ラトヴィア | SZ | スワジランド |
| BE | ベルギー | GE | グルジア | MA | モロッコ | TD | チャード |
| BF | ブルキナ・ファソ | GH | ガーナ | MC | モナコ | TG | トーゴ |
| BG | ブルガリア | GM | ガンビア | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BJ | ベナン | GN | ギニア | MG | マダガスカル | TM | トルクメニスタン |
| BR | ブラジル | GR | ギリシャ | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TR | トルコ |
| BY | ベラルーシ | GW | ギニア・ビサウ | ML | マリ | TT | トリニダード・トバゴ |
| CA | カナダ | HR | クロアチア | MN | モンゴル | TZ | タンザニア |
| CF | 中央アフリカ | HU | ハンガリー | MR | モーリタニア | UA | ウクライナ |
| CG | コンゴ | ID | インドネシア | MW | マラウイ | UG | ウガンダ |
| CH | スイス | IE | アイルランド | MX | メキシコ | US | 米国 |
| CI | コートジボアール | IL | イスラエル | MZ | モザンビーク | UZ | ウズベキスタン |
| CM | カメルーン | IN | インド | NE | ニジェール | VN | ヴェトナム |
| CN | 中国 | IS | アイスランド | NL | オランダ | YU | ユーゴスラヴィア |
| CR | コスタ・リカ | IT | イタリア | NO | ノルウェー | ZA | 南アフリカ共和国 |
| CY | キプロス | JP | 日本 | NZ | ニュージーランド | ZW | ジンバブエ |
| CZ | チェッコ | KE | ケニア | PL | ポーランド | | |
| DE | ドイツ | KG | キルギスタン | PT | ポルトガル | | |
| DK | デンマーク | KP | 北朝鮮 | RO | ルーマニア | | |
| | | KR | 韓国 | | | | |

明細書

ジスアゾ色素、これを用いた記録液、インクジェット用記録液及びインクジェット記録方法

技術分野

本発明はジスアゾ色素及びこれを含む記録液に関するものである。
詳しくはインクジェット記録に適した黒色系色素に関するものである。

背景技術

直接染料や酸性染料の水溶性色素を含む記録液の液滴を微小な吐出オリフィスから飛翔させて記録を行う、所謂インクジェット記録方法が実用化されている。これに使用される記録液に関しては、長時間安定した吐出が可能であることの他、電子写真用紙等のPPC（プレインペーパー コピア）用紙、ファンホールド紙（コンピューター等の連続用紙等の一般事務用に汎用される記録紙）に対する定着が速く、しかも印字物の印字品位が良好であること、即ち印字に滲みがなく輪郭がはっきりしていることが要求されると共に、記録液としての保存時の安定性も優れていることが必要であるので、記録液に使用できる溶剤は著しく制限される。

一方、記録液用の色素に関しては、上記のような限られた溶剤に対して十分な溶解性を有すると共に、記録液として長時間保存した場合にも安定であり、また印字された画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性に優れていること等が要求されるが、これ等の多くの要求を同時に満足させることは困難であった。

更に昨今のインクジェット記録液には、従前のインクジェット記録液に比して大幅に改善された、高速印刷への適性が求められている。高速印刷を可能とすべく、記録液中に有機溶媒や、特に界面活性剤を加える等して、記録液の表面張力を低めに調整して、紙中への記録液の浸透速度を早め、記録紙同士の摩擦による印刷画像のかすれを改善するといった工夫がされている。この種の記録液は、高浸透インクあるいは速乾性インク等と呼ばれる。

しかし速乾性インクでは、印刷時に記録液中の色素が速やかに浸透する記録液と共に記録紙内部に速やかに移動してしまい、色素が紙の表面近くに十分量存在できず、結果として印字濃度が低下してしまう欠点がある。この現象は、一般事務用に汎用される、コピー用紙、PPC用紙、ファンホールド紙といった、いわゆる普通紙上において顕著である。すなわち普通紙上に印字した黒色画像には、印字濃度（OD値）にして1.3～1.4以上の濃さが求められるが、市販の速乾性インクでは、印字濃度が1.1～1.2程度しか得られないという問題点があった。

一方、昨今のインクジェット記録には、従前のインクジェット記録に比して大幅に改善された、写真画像印刷への適性も求められている。そのため高精細高鮮明な画像を具現化する、専用コート紙や専用光沢紙等が利用されている。しかし、一般にフォト光沢紙やインクジェット専用紙等と呼ばれる、それら記録媒体上では、高精細高鮮明な画像を形成すべく添加されている酸化珪素や酸化アルミニウム、あるいはポリアミンに代表される耐水化剤等の作用により、色素の光による分解が促進されがちであり、結果としてインクジェットによる写真画像印刷物を室内外に掲示した際、容易に画像が変退色してしまうことが問題になっている。

画像の耐光堅牢性は、例えばキセノンアーク光を照射した、光劣化加速試験前後の画像変退色度合いを、色差計で変退色値（ ΔE 値）等に数値

化して議論される。インクジェット印刷により専用紙に形成した写真画像に十分な耐光性を与えるには、例えばキセノンアーク光 80 時間照射前後の ΔE 値にして、10 前後あるいはそれ以下の数値を与える黒色画像が求められる。しかし市販の速乾性インクは、 ΔE 値にして 20 前後と、目標の 2 倍程度の変退色を与えるものが一般的であった。

一般にジスアゾ色素は、3 個の芳香族環成分を組み合わせて、2 個のアゾ基で連結した形の化合物であり、ジスアゾ色素においても、本発明の色素を構成する各々の芳香族環成分は、特開平 4-304274 号、特開平 4-366179 号、特開平 5-262998 号、あるいは特開平 6-220377 号等各公報に記載の化合物の構成成分として公知である。例えば、特開平 6-220377 号公報には、本願のベンゼン環 A とナフタレン環に相当する 2 個の芳香族環成分が同一である色素が開示されているが、ベンゼン環 B の置換基としてメトキシ基を含有することは記載されていない。一方、特開平 5-262998 号公報には、本願のベンゼン環 A 成分と一致し、ベンゼン環 B についても 2 個のメトキシ基を有するという点で、2 個の芳香族環成分が本願と一致する色素が開示されているが、ナフタレン環成分の置換基がアミノ基であるので、一般式 (1) の色素とは異なっている。このように、本発明の一般式 (1) の色素を構成する 3 個の芳香族成分のうち、2 個の芳香族環成分までを組み合わせた例が開示されているが、3 個まで特定の芳香族環成分として組み合わせた本願発明の色素は知られていなかった。

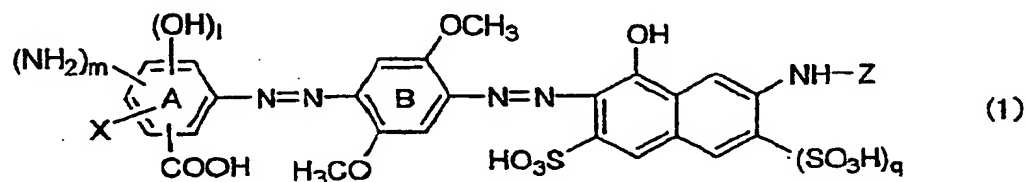
そして、これら公知文献では、上記のように複雑化かつ高度化する市場の要求を十分に満足するとともに製造の容易な色素は実現できていなかった。

本発明は、インクジェット記録用及び筆記用具用等として、普通紙に記録した場合に記録画像の濃度が高く、印字品位が良好であると共に堅牢

性良好で、一方光沢紙に記録した場合でも十分な耐光性を有する記録が可能であり、且つ、長時間保存した場合の安定性が良好である記録液及びそれに適した色素を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者らは、検討を重ね記録液成分として上記の目的を満足する性能を有する特定構造の黒色色素を見出し本発明を達成したものである。即ち本発明の要旨は、遊離酸の形が下記一般式（１）で表されるジスアゾ色素、かかる色素と水性媒体を含有する記録液、これを用いたインクジェット用記録液及びインクジェット記録方法に存する。



（式中、Xはカルボキシル基、スルホ基又は水素原子を表し、1及びmは、それぞれ0又は1を表し、かつ、 $1 + m = 1$ である。qは0又は1を表し、Zは水素原子、又はカルボキシル基もしくはスルホ基で置換されていても良いフェニル基を表す。但し、qが0の時、Zはカルボキシル基もしくはスルホ基で置換されていても良いフェニル基を表す。）

既に述べたように、本発明の一般式（１）の色素を構成する３個の芳香族成分のうち、２個の芳香族環成分までを組み合わせた例が開示されているが、３個まで特定の芳香族環成分として組み合わせた本願発明の色素は知られていなかった。

本発明者らは、かかる公知の芳香族環成分の中でも、3個の芳香族環成分をそれぞれ特定の基に限定し、さらにこれら3個の芳香族環成分を最適に組み合わせとしたことによって、得られた特定のジスアゾ色素は、普通紙上に、たとえ高浸透性インク（即乾型インク）の形で付与されたとしても十分な濃度の記録画像を与える事と、専用紙上に付与されたとしても十分な耐光堅牢度を持つ記録画像を与える事とを両立させるとの、先に述べたインクジェット記録に対する市場の要求に対し、より改善された記録液ならびにこれに用いられる色素が得られることを発見し、本発明に至った。

発明を実施するための最良の形態

以下本発明を詳細に説明する。本発明の色素は前記の一般式（1）で表される色素であり、ベンゼン環Bに2個のメトキシ基を置換していることが、類似色素と相違する特徴である。

一般式（1）の中でも、Xが水素原子のものが好ましく、mが1であることが好ましい。Zは水素原子或いは、置換基としてカルボキシル基もしくはスルホ基を有するフェニル基がより好適であり、置換基の数は1又は2、中でも1のものが好適に用いられる。

qが0の場合には、Zが置換基としてカルボキシル基で置換されているフェニル基であるのが好ましい。また、qが1の場合には、Zが水素原子であるのが好ましい。

一般式（1）の色素は、ベンゼン環Aに水酸基又は更に好ましくはアミノ基を1個有するものであるが、その置換位置は、アゾ基に対してp一位であることが好ましい。又、ベンゼン環Aに置換するカルボキシル基は、アゾ基に対して、m一位に置換していることが好ましい。

本発明の色素は黒色系記録液の色素として好適である。また、本発明の色素は、特にインクジェット用記録液として最適であり、インクジェッ

ト記録方法に適用することにより、印字濃度が高く、印字品位に優れた記録が可能となる。

本発明の色素を、記録液に適用するに当たり、一般式（１）で表される遊離酸の形のまま使用しても良いが、酸基の一部又は全部を所望の塩型に変換して使用しても良い。塩を形成する対イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、及び置換アミン類からなる群から選ばれる、１種または２種以上のイオンが用いられる。置換アミン類の具体例としては、置換基が炭素数１～４のアルキル基及び／又は炭素数１～４のヒドロキシアルキル基であるモノー、ジー、トリー置換アミンが挙げられる。また、それら対イオンは異なる種類のものが併用されても良い。

本発明でこのような高機能が発揮できる機構は定かではないが、一般式（１）におけるナフチル基に２個のスルホン基を導入すること、或いは該ナフチル基上のアミノ基上にアニオン性基で置換され得るフェニル基を導入する事により、一般式（１）においてAで示されるフェニル基に導入した水酸基あるいはアミノ基と同式のナフタレン環上のスルホン基との相互作用がより強固なものとなり、色素分子同士が相互作用しつつ、紙内部への色素移動を抑制し印字濃度を向上させているものと考えている。更に一般式（１）においてBで示されるフェニル基を２個のメトキシ基で置換したことにより、色素の光吸収波長が黒色色素に相応しい範囲に調整され、画像の黒さがより好ましく向上し、かつその２個のメトキシ基の適度な嵩高さにより、専用紙上に付与された後の色素の凝集状態が適切に調整され、優れた耐光堅牢度に至ったものと考えられる。

本発明の色素の具体例とその最大吸収波長を、以下の表－１に示したが、本発明色素はこれらに限定されるものではない。

表-1

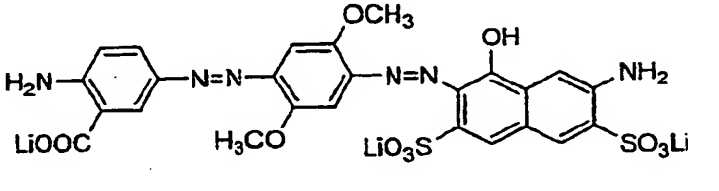
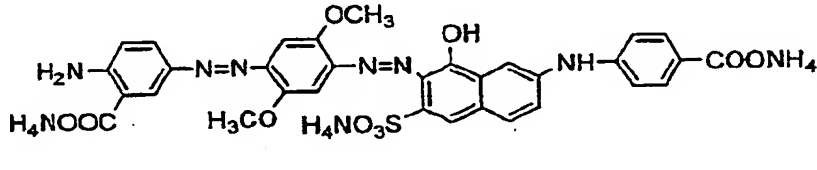
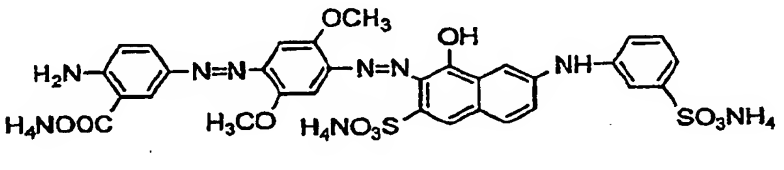
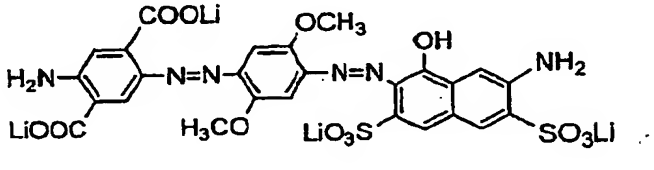
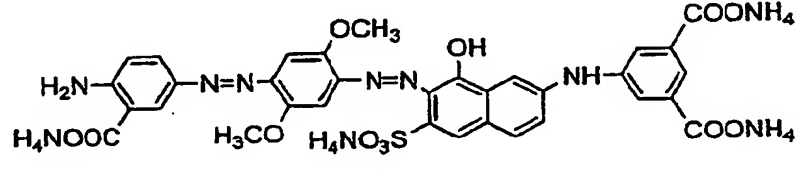
| No. | 構 造 | 最大吸収波長 (nm) |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 1 |  | 607 |
| 2 |  | 595 |
| 3 |  | 599 |
| 4 |  | 580 |
| 5 |  | 592 |

表-1 (つづく)

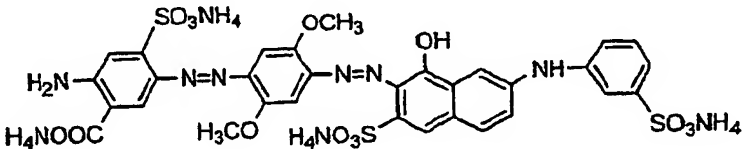
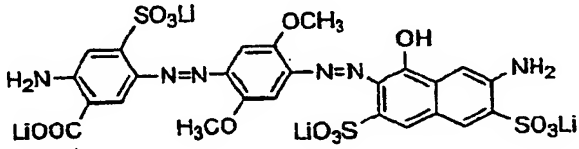
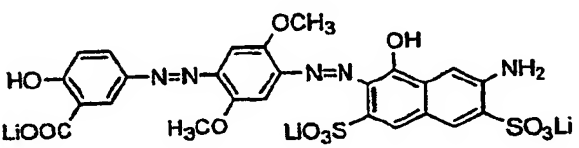
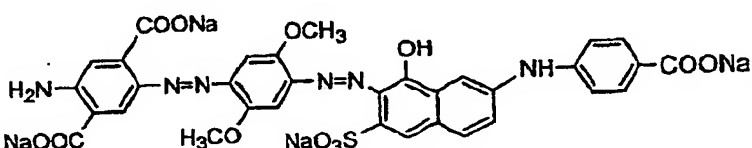
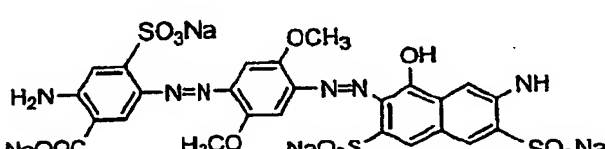
| No. | 構 造 | 最大吸収 波長 (nm) |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 6 |  | 589 |
| 7 |  | 584 |
| 8 |  | 594 |
| 9 |  | 590 |
| 10 |  | 597 |

表-1 (つづき)

| No. | 構 造 | 最大吸収波長 (nm) |
|-----|-----|-------------|
| 11 | | 590 |
| 12 | | 592 |
| 13 | | 598 |

一般式(1)で示されるジスアゾ色素は、それ自体周知の方法〔例えば、細田豊著「新染料化学」(昭和48年12月21日 技報堂発行)第396～409頁参照〕に従って、ジアゾ化、カップリング工程を経て製造することが出来る。例えば、 m が1、 l が0の色素は、置換基X及びカルボキシル基を有するニトロアニリンをジアゾ化し、2,5-ジメトキシアニリンとカップリングさせた後、生成物をジアゾ化し、ナフトール誘導体とカップリングさせ、更に得られたジスアゾ化合物のニトロ基を還元することにより得られる。

本発明の記録液は、水性媒体と、一般式(1)で示される少なくとも1種の色素又はその塩を含有するものである。

記録液中における一般式(1)の色素の含有量としては、記録液全量に

対して0.5～10重量%、特に1～3重量%程度が好ましい。

記録液に用いられる溶剤としては、水及び水溶性有機溶剤として、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール（#200）、ポリエチレングリコール（#400）、グリセリン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、チオジエタノール、ジメチルスルホキシド、エチレングリコールモノアリルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、2-ピロリドン、スルホラン、エチルアルコール、イソプロパノール等を含んでいるのが好ましい。これ等の水溶性有機溶剤は、通常記録液の全量に対して1～50重量%の範囲で使用される。一方、水は記録液の全量に対して45～95重量%の範囲で使用される。

本発明の記録液は、その全量に対して0.1～10重量%、好ましくは2～8重量%の尿素、チオ尿素、ビウレット、セミカルバジドから選ばれる化合物を添加したり、又0.001～5.0重量%の界面活性剤を添加することによって、印字後の速乾性及び印字品位をより一層改良することができる。

界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤が好ましいが、ポリマー系や陰イオン性の活性剤も用いることができる。

非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン誘導体類、オキシエチレン/オキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル類、グリセリン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ポリ

オキシエチレンアルキルアミン類等が挙げられる。

陰イオン性界面活性剤としては、例えば脂肪酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルスルホコハク酸塩類、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類、アルキルリン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸エステル塩類、アルカンスルホン酸塩類、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類、 α -オレフィンスルホン酸塩類等が挙げられる。

また、ポリマー系界面活性剤としてはポリアクリル酸、スチレン／アクリル酸共重合体、スチレン／アクリル酸／アクリル酸エステル共重合体、スチレン／マレイン酸共重合体、スチレン／マレイン酸／アクリル酸エステル共重合体、スチレン／メタクリル酸共重合体、スチレン／メタクリル酸／アクリル酸エステル共重合体、スチレン／マレイン酸ハーフエステル共重合体、スチレン／スチレンスルホン酸共重合体、ビニルナフタレン／マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン／アクリル酸共重合体あるいはこれらの塩等が挙げられる。

本発明の記録液は、筆記用具用或いはインクジェット記録用に使用されるが、特にインクジェット用の記録液として好適である。普通紙に記録した場合、黒色系の記録物を得ることができ、その印字濃度及び堅牢性に優れ、また、写真等に用いられる光沢紙や光沢フィルム上での耐光性も優れており、記録液としての保存安定性も良好である。

インクジェット用記録液の中でも、高浸透性インク（即乾性インク）として用いた場合に十分な記録濃度を達成できるが、かかる高浸透性インクとは一般的に界面活性剤を添加して紙への浸透速度と高めたインクであり、表面張力が40 mN/m以下と低い。本発明を表面張力が40 mN/m以下

であるインクジェット用記録液として用いるのが好ましく、さらに表面張力が30mN/m以下であるのが望ましい。

以下本発明を実施例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中の色素No. は前記表-1の色素No. に対応する。又「部」は特記しない限り「重量部」を意味する。

製造例1

2-ニトロ-5-アミノ安息香酸46部を水600部に懸濁し、25%苛性ソーダ水溶液を加えてpHを9に調整した後、18部の亜硝酸ソーダを添加溶解した。91部の35%塩酸を予め加えておいた水600部に前述の溶解液を0~5℃にて添加し、2-ニトロ-5-アミノ安息香酸をジアゾ化した。その後2部のスルファミン酸を添加し、2-ニトロ-5-アミノ安息香酸のジアゾ液を得た。

別に、38部の2,5-ジメトキシアニリンを水2700部に懸濁させ、26部の35%塩酸を加え、60℃に昇温して均一な溶液を得た。この液を冷却し、上述の2-ニトロ-5-アミノ安息香酸のジアゾ液を添加し、生じた固形分を濾取した。さらにこれを水2400部に懸濁し、25%苛性ソーダ水溶液にてpHを12に調整し、均一なモノアゾ化合物の溶液を得た。

このモノアゾ化合物の溶液に、33部の亜硝酸ソーダを添加溶解し、0~5℃にて、35部の塩酸を含む1500部の水に、滴下してモノアゾ化合物のジアゾ化を行った。更に13部のスルファミン酸を加えて、モノアゾ化合物のジアゾ液を得た。

69部のRR酸を1500部の水に懸濁させ、苛性ソーダでpHを9に調整して均一な溶液を得た。この溶液を冷却し、0~5℃にて上述のモノ

ノアゾ化合物のジアゾ液を滴下し、カップリングさせた。滴下の際、25%苛性ソーダ水溶液を用いて、カップリング浴のpHを9~10に調整した。得られたジスアゾ化合物の液に水硫化ソーダ22部を加え、温度を50~55℃に昇温し、ニトロ基を還元したのち、この液を25℃に冷却し、200部の食塩を加え、固形分を濾取した。得られた湿ケーキを3500部の水に溶解して、35%塩酸水溶液を加え、pH1にて酸析を行い、生じた固形分を濾取した。得られた色素を乾燥して、表-1のNo. 1の色素100部を遊離酸の形で得た。

得られた色素の最大吸収波長は607nmであった。(溶媒は水、対イオンはリチウムイオン)。

同様にして表-1記載のNo. 2~No. 13の色素を得た。

実施例 1

ジエチレングリコールモノブチルエーテル10部、グリセリン10部、2-ピロリドン5部、オルフィンSTG(非イオン系界面活性剤、日信化学工業(株)製)0.5部、前記表-1のNo. 1の色素(遊離酸形、以下同じ)3部に水を加え、水酸化リチウム水溶液でpHを9に調整して全量を100部とした。この組成物を十分に混合して溶解し、孔径1μmのテフロンフィルターで加圧濾過した後、真空ポンプ及び超音波洗浄機で脱気処理して記録液を調製した。得られた記録液の表面張力は28mN/mであった。

得られた記録液を使用し、インクジェットプリンター(商品名MJ-810C、セイコーエプソン(株)製)を用いて電子写真用紙(普通紙、富士ゼロックス(株)製)とインクジェット用フォト光沢紙(MJA4SP3紙、セイコーエプソン(株)製)とにインクジェット記録を行い、高濃度の黒色印字物を得た。

普通紙上の印字濃度を、グレッタグマクベス RD 9 1 8（マクベス社製）にて測定したところ、OD値で1.35との良好な値を得た。

更に、下記（a）、（b）及び（c）の方法による諸評価を行った。

（a）記録画像の耐光性：インクジェット用フォト光沢紙（M J A 4 S P 3 紙、セイコーエプソン（株）製）上の記録画像を、キセノンフェードメーター（アトラス社製）を用いて80時間照射し、その前後の変退色度合いを、日本電色（株）製色差計シグマ80にて測定し、 ΔE 値の形で定量化した。ここで ΔE 値は、変退色度合いを表す数値であり、数値が大きければ変退色度合い大きく、すなわちその画像の光堅牢性が低い事を表す。

試験の結果、本色素の、インクジェット用フォト光沢紙における耐光堅牢度は、 ΔE にして、10.2との良好な値が得られ、光変退色度合いを従前の色素の半分程度に抑制することができた。（表-2 参照）

（b）記録画像の耐水性：水中に記録紙を5秒間浸漬した後の画像の滲みを調べたが、画像の滲みは僅かであり、又濃度の低下も小さかった。

（c）記録液の保存安定性：記録液をテフロン容器に密閉し、5℃及び60℃で1ヶ月間保存した後の変化を調べたところ、不溶物の析出は認められなかった。

実施例 2

実施例 1 において用いた前記表-1 No. 1 の色素の代わりに、前記表-1 No. 2 の色素及び中和剤としてアンモニア水をそれぞれ使用した以外は、実施例 1 の方法により記録液を調製し、印字を行い、この記録物に対して実施例 1 同様に、上記（a）～（c）の諸評価を行った。得られた記録液の表面張力は28 mN/mであった。

その結果、実施例 1 と同様に何れも良好な結果を得た。（表-2 参照）

実施例 3

実施例 1 において用いた前記表-1 No. 1 の色素の代わりに、前記表-1 No. 3 の色素及び中和剤としてアンモニア水をそれぞれ使用した以外は、実施例 1 の方法により記録液を調製し、印字を行い、この記録物に対して実施例 1 同様に、上記 (a) ~ (c) の諸評価を行った。得られた記録液の表面張力は 28 mN/m であった。

その結果、実施例 1 と同様に何れも良好な結果を得た。(表-2 参照)

比較例 1

実施例 1 において用いた前記表-1 No. 1 の色素の代わりに、表-2 において a と記した色素 (特開平 6-220377 号公報の請求範囲に含まれる色素)、及び中和剤としてアンモニア水をそれぞれ使用した以外は、実施例 1 の方法により記録液を調製し、印字を行い、この記録物に対して実施例 1 同様に、上記 (a) ~ (c) の諸評価を行った。得られた記録液の表面張力は 28 mN/m であった。

得られた印字物の普通紙上の印字濃度はほぼ良好だったものの、フォト光沢紙上の耐光堅牢度は不十分であった。(表-2 参照)

比較例 2

実施例 1 において用いた前記表-1 No. 1 の色素の代わりに、表-2 において b と記した色素、及び中和剤としてアンモニア水をそれぞれ使用した以外は、実施例 1 の方法により記録液を調製した。これを用いて印字を行い、この記録物に対して実施例 1 同様に、上記 (a) ~ (c) の諸評価を行った。得られた記録液の表面張力は 28 mN/m であった。

しかし、普通紙上の印字濃度が著しく低くなったうえに、耐光堅牢度も不十分であった。(表-2 参照)

比較例 3

実施例 1 において用いた前記表-1 No. 1 の色素の代わりに、表-2 において c と記した色素を使用した以外は、実施例 1 の方法により記録液を調製した。これを用いて印字を行い、この記録物に対して実施例 1 同様に、上記 (a) ~ (c) の諸評価を行った。得られた記録液の表面張力は 28 mN/m であった。

しかし普通紙上の印字濃度、フォト光沢紙上の耐光堅牢度共に不十分であった。(表-2 参照)

比較例 4

実施例 1 において用いた前記表-1 No. 1 の色素の代わりに、表-2 において d と記した色素(特開平 6-220377 号公報の実施例 12 の色素)を使用した以外は、実施例 1 の方法により記録液を調製し、印字を行い、この記録物に対して実施例 1 同様に、上記 (a) ~ (c) の諸評価を行った。得られた記録液の表面張力は 28 mN/m であった。その結果、フォト光沢紙上の耐光堅牢度はほぼ良好だったものの、普通紙上の印字濃度は不十分であった。(表-2 参照)

比較例 5

実施例 1 において用いた前記表-1 No. 1 の色素の代わりに、表-2 において e と記した色素(特開平 4-304274 号公報の実施例 I の色素)を使用した以外は、実施例 1 の方法により記録液を調製し、印字を行い、この記録物に対して実施例 1 同様に、上記 (a) ~ (c) の諸評価を行った。得られた記録液の表面張力は 28 mN/m であった。その結果、フォト光沢紙上の耐光堅牢度はほぼ良好だったものの、普通紙上の印字濃度は不十分であった。(表-2 参照)

表－２に記載した結果からも明らかなように、本発明によれば、特に高浸透性インクとした場合に普通紙上での記録濃度がいずれも１．３以上と極めて濃い記録が得られ、しかも耐光堅牢度も ΔE 値が１０程度と優れており、極めて高品位の黒色系記録が可能となる。

実施例 ４

ジエチレングリコール １０部、イソプロピルアルコール ３部、サーフイノール １０４（低分子非イオン系界面活性剤、日信化学工業（株）製） １部、前記表－１の No. ４の色素（遊離酸形、以下同じ） ３部に水を加え、水酸化リチウム水溶液で pH を ９に調整して全量を １００部として記録液を調製した。得られた記録液の表面張力は ３０ mN/m であった。この記録液を実施例 １と同様に処理し、また実施例 １同様インクジェット記録と評価を行い高濃度の黒色記録物を得た。更に上記（a）、（b）及び（c）の方法による諸評価を行った。その結果は、いずれも良好であった。

表-2

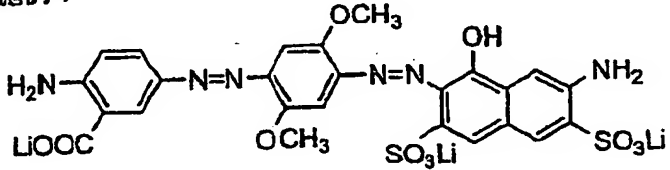
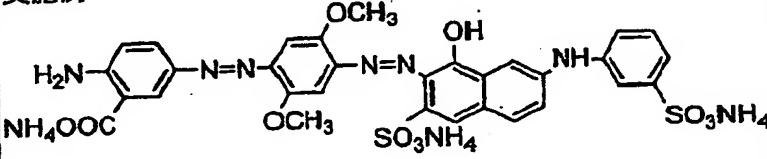
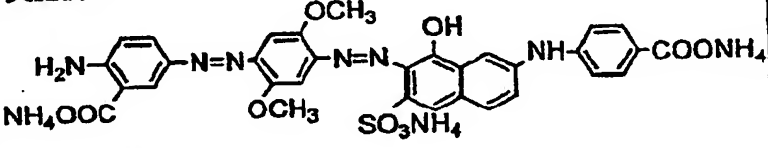
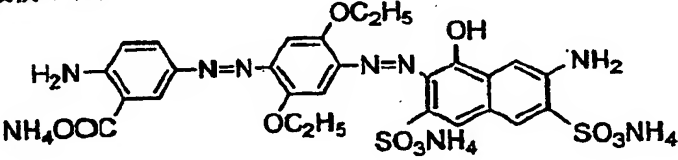
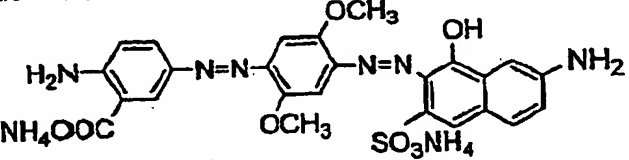
| 色 素 | 普通紙上の 印字濃度 (OD値) | フォト光沢紙上 の耐光堅牢度 (ΔE 値) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|
| 実施例 1  | 1.35 | 10.2 |
| 実施例 2  | 1.33 | 11.1 |
| 実施例 3  | 1.34 | 11.4 |
| 比較例 1 (a)  | 1.29 | 21.4 |
| 比較例 2 (b)  | 0.90 | 20.0 |

表-2 (つづき)

| 色 素 | 普通紙上の 印字濃度 (OD値) | フォト光沢紙上の 耐光堅牢度 (ΔE値) |
|---------------|------------------------|----------------------------|
| 比較例 3 (c) | 1.18 | 21.2 |
| 比較例 4 (d) | 1.19 | 12.8 |
| 比較例 5 (e) | 1.20 | 12.8 |

実施例 5

グリセリン 5 部、エチレングリコール 10 部、前記表-1 No. 5 の色素 2.5 部に水を加え、アンモニア水で pH を 9 に調整して全量を 100 部とし、この組成物を実施例 1 に記載の方法により処理して記録液を調製した。この記録液を用いて、実施例 1 と同様に印字を行った結果、高濃度の黒色記録物を得た。またこの記録物に対し、実施例 1 の (a) ~ (c) による諸評価を行った。その結果、実施例 1 と同様に何れも良好な結果が得られた。

実施例 6

ジエチレングリコール 10 部、N-メチルピロリドン 5 部、イソプロピルアルコール 3 部、前記表-1 No. 3 の色素 3 部に水を加え、アンモ

ニア水でpHを9に調整して全量を100部とし、この組成物を実施例1に記載の方法により処理して記録液を調製した。この記録液を用いて、実施例1と同様に印字を行った結果、高濃度の黒色記録物を得た。またこの記録物に対し、実施例1の(a)～(c)による諸評価を行った。その結果、実施例1と同様に何れも良好な結果が得られた。

実施例7～13

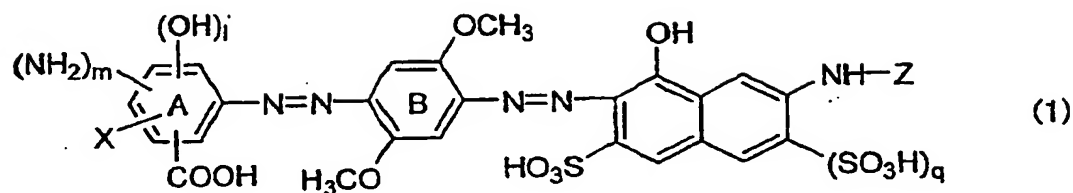
実施例1において用いた前記表-1 No. 1の色素の代わりに、前記表-1 No. 7～No. 13の色素及び同表に記載の対イオンを与える中和剤をそれぞれ使用した以外は、実施例1の方法により記録液を調製し、印字を行い、この記録物に対して実施例1の(a)～(c)による諸評価を行った。その結果、実施例1と同様に何れも良好な結果を得た。

産業上の利用可能性

本発明の記録液は、インクジェット記録用、筆記用具用として用いられ、普通紙に記録した場合、黒色系の記録物を得ることができ、その印字濃度及び耐光性、耐水性が優れている他、記録液としての保存安定性も良好である。

請求の範囲

1. 遊離酸の形が下記一般式(1)で表されることを特徴とするジスアゾ色素。



- (式中、Xはカルボキシル基、スルホ基又は水素原子を表し、 i 及び m は、それぞれ0又は1を表し、かつ、 $i + m = 1$ である。 q は0又は1を表し、Zは水素原子、又はカルボキシル基もしくはスルホ基で置換されていても良いフェニル基を表す。但し、 q が0の時、Zはカルボキシル基もしくはスルホ基で置換されていても良いフェニル基を表す。)
2. 一般式(1)において、 m が1であることを特徴とする請求項1に記載のジスアゾ色素。
3. 一般式(1)において、Zがカルボキシル基で置換されているフェニル基であることを特徴とする請求項1～2に記載のジスアゾ色素。
4. 一般式(1)において、 q が0であることを特徴とする請求項1～3に記載のジスアゾ色素。
5. 一般式(1)において、 q が1であり、かつZが水素原子であることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載のジスアゾ色素。

6. 水性媒体と、請求項 1 ～ 5 に記載のジスアゾ色素を含有することを特徴とする記録液。
7. 請求項 6 に記載の記録液を用いることを特徴とするインクジェット用記録液。
8. インクジェット用記録液の表面張力が 40 mN/m 以下であることを特徴とする請求項 7 に記載のインクジェット用記録液。
9. 請求項 7 ～ 8 に記載のインクジェット用記録液を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。